

NEOMOGENITĂȚI LA SUPRAFAȚA OBIECTELOR DÎN ALIAJ Cu-Ag-Au

de dr. VIOREL COJOCARU

Dezvoltarea rapidă a metodelor de analiză elementară - între care cele nucleare ocupă un loc principal - a condus la obținerea unor informații mult mai subtile privind omogenitatea obiectelor arheologice atât la nivel microscopic, cât și la nivelul suprafeței obiectelor. Studiul acestor efecte poate duce la concluzii importante, care să ajute atât analistul, cât și restauratorul de obiecte arheologice. Printre altele, cunoașterea acestor efecte arată în mod clar care sînt limitările metodelor de analiză de suprafață, cum ar fi: fluorescența de raze X, analiza prin activare cu neutroni cu prelevare pe sonde de cuarț (streak method), încercarea pe piatră a metalelor prețioase (touchstone), microsonda electronică în care fasciculul are un diametru doar de circa 1 μ m etc.

În literatură sînt deja semnalate neomogenități la suprafața obiectelor, datorită sărăcirii corozive a metalelor mai reactive în apropierea suprafeței. Astfel, într-un aliaj de Cu-Ag-Au se așteaptă ca suprafața să sărăcească mai mult în cupru și mai puțin în argint, ceea ce face ca zăpezile Cu/Ag și Ag/Au să fie mai mici la suprafață decât în interiorul obiectului, și ca atare analiza suprafeței să nu fie reprezentativă pentru obiectul studiat. Așa, de exemplu, Meyers și col.(1) observă o sărăcire a cuprului cu 17% și o îmbogățire a aurului cu 22% la suprafața obiectelor sansaniene de argint, în timp ce Gordus(2) găsește valori de 12% și respectiv 12%.

Neomogenitatea microscopică, care apare în volumul obiectului, este legată de mărimea și distribuția fazelor. Ea poate fi rezultatul condițiilor de echilibru sau neechilibru prezente în timpul fabricării și depinde de concentrația elementelor componente în aliaj. Această neomogenitate este legată de limita de solubilitate a unui component în celălalt. De exemplu, limita de solubilitate a cuprului în argint este de maximum 8,8%. La aliaje Cu-Ag, în care concentrația de cupru este sub această limită, neomogenitățile pot fi puțin importante, dar la concentrații mai mari de cupru aliajul în stare solidă nu este omogen, ci reprezintă un amestec de doi constituenți la scară microscopică, unul bogat în argint, celălalt bogat în cupru, constituenți care posedă caracteristici de oxidare și coroziune destul de diferite.

Ca atare, cînd concentrația de cupru crește în aliajul Ag-Cu

gradul de omogenitate poate fi împărțit în trei :

- grad înalt de omogenitate - soluție solidă Ag-Cu (numai când $c_{Cu} < 8,8\%$) ;
- grad intermediar de omogenitate - apar volume mici de eutectic bogate în cupru ;
- grad redus de omogenitate - caracterizat prin prezența de eutectic bogat în cupru plasat într-o masă de eutectic bogat în argint. Un asemenea aliaj secționat și privit la microscopul metalografic are aspectul din fig. 1. În această figură zonele bogate în cupru (cele întunecate) au un diametru de circa 2 μm .

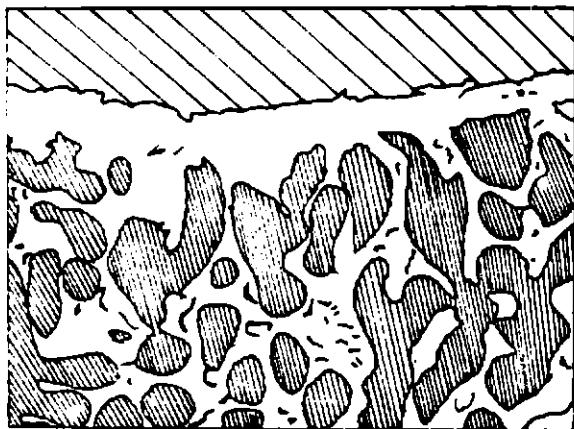


Fig. 1

Într-o piesă prelucrată prin batere cu ciocanul, și care suferă de deformări plastice, regiunile bogate în cupru, cît și cele bogate în argint tind să se aplatizeze, mărind gradul de omogenitate.

Neomogenitatea la suprafață este legată direct de neomogenitatea microscopică de unde își are originea. Inițial ambele faze se găsesc prezente la suprafața metalului. Oxidarea diferențiată - de liberată (de exemplu modul roman de argintare a monedelor din aliaj devalorizat) sau care apare sub acțiunea timpului, mediului și a uzurii - face ca oxidarea cuprului să se producă mai rapid și prin îndepărtarea oxizilor (CuO și Cu_2O), provocată cu acizi sau apăru-tă datorită purtării, să apară o suprafață formată practic numai din argint. Romanii îndepărtau și fina rugozitate care poate să apară în urma acestui proces prin dubla batere a monedelor.

În concluzie, sărăcirea suprafeței în cupru poate fi efectul fie al oxidării în timpul proceselor de călire, fie al erodării și curățirii (intenționată sau nu) la un oarecare timp după fabricare.

Studii privind schimbările suferite de suprafața monedelor în cursul timpului au fost făcute de Condamin și Picon (3). Fig. 2, luată din această lucrare, arată că pentru aliaje Cu-Ag procentul de

argint la suprafață, $Ag(s)$ diferă de cel din interior, $Ag(i)$ în funcție de titlul monedei și anume : $Ag(s)/Ag(i) = 1,42$ pentru $Ag(i)=48\%$ și $1,23$ pentru 73% , respectiv. Efectul, așa cum este de așteptat, crește când titlul scade.

Variații ale concentrațiilor de argint și cupru cu adâncimea față de suprafața obiectului au fost făcute cu ajutorul microsondei electronice (fig. 3) de către Cope (4).

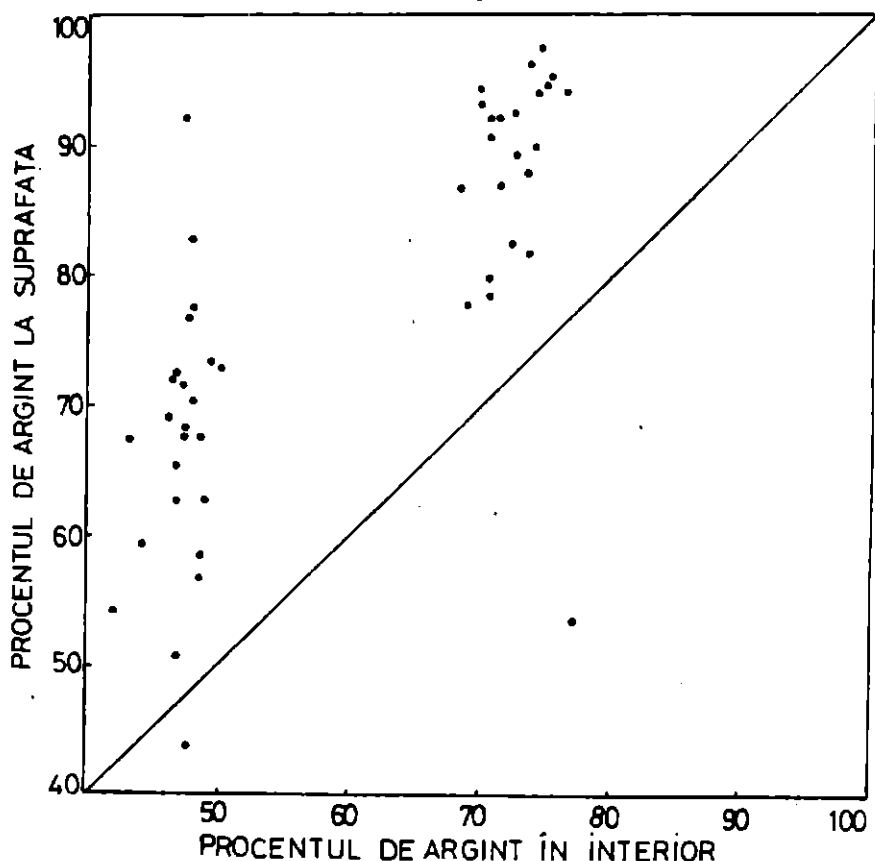


Fig.2

În acest context, următoarele probleme prezintă importanță practică majoră :

- dacă există un efect de schimbare a compoziției elementare și la suprafața obiectelor mai noi ;
- care este efectul la obiectele din aliaj de Au-Ag-Cu în care aurul este componenta majoră ?

Aceste două probleme au făcut obiectul studiului din lucrarea de față.

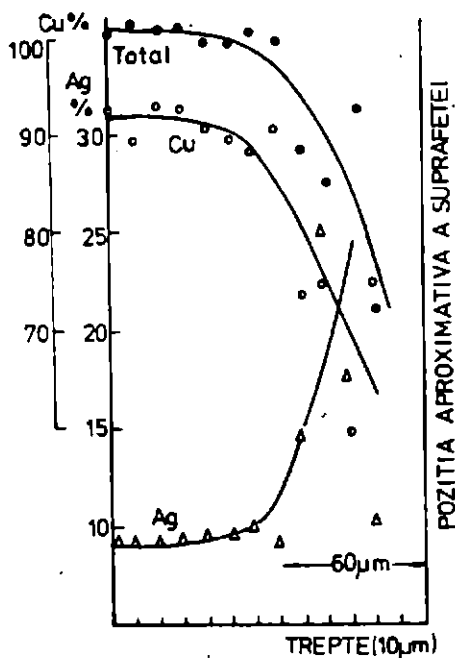


Fig. 3

Efecte de suprafață la obiecte relativ noi. După ce știm, literatura se ocupă doar de obiecte vechi (antice, medievale). Noi am studiat o monedă "nouă" (emisă în 1910) folosind metoda "streak". Sonde din tuburi de cuarț optic cu diametrul de 1,5-2 mm au fost folosite pentru prelevare de probe la fiecare circa 2 μm adâncime. Rezultatul pentru raportul Ag/Cu este arătat în fig. 4. Valorile catalogate ale concentrațiilor (verificate de noi prin analiză prin activare cu neutroni) sînt de 83,5 % argint și 16,5 % cupru, deci raportul Ag/Cu are o valoare de 5,061 (pe grafic linia întreruptă).

Se vede că la suprafață raportul Ag/Cu este circa 16 ceea ce înseamnă o compoziție de 94 % Ag + 6 % Cu și care scade destul de rapid, ajungînd pentru adâncimea de 15-20 μm la valoarea catalogată. Punctelor din grafic le sînt asociate abaterile standard de măsură. Cu toată mărimea abaterilor, tendința raportului Ag/Cu este evidentă.

Analiza prin fluorescență de raze X pentru această piesă - s-a folosit o sursă de excitare de ^{241}Am - a dus la următoarele valori :
 - pentru suprafața originală : $c_{\text{Ag}} = (84,5 \pm 0,3) \%$, $c_{\text{Cu}} = (8,15 \pm 0,50) \%$;

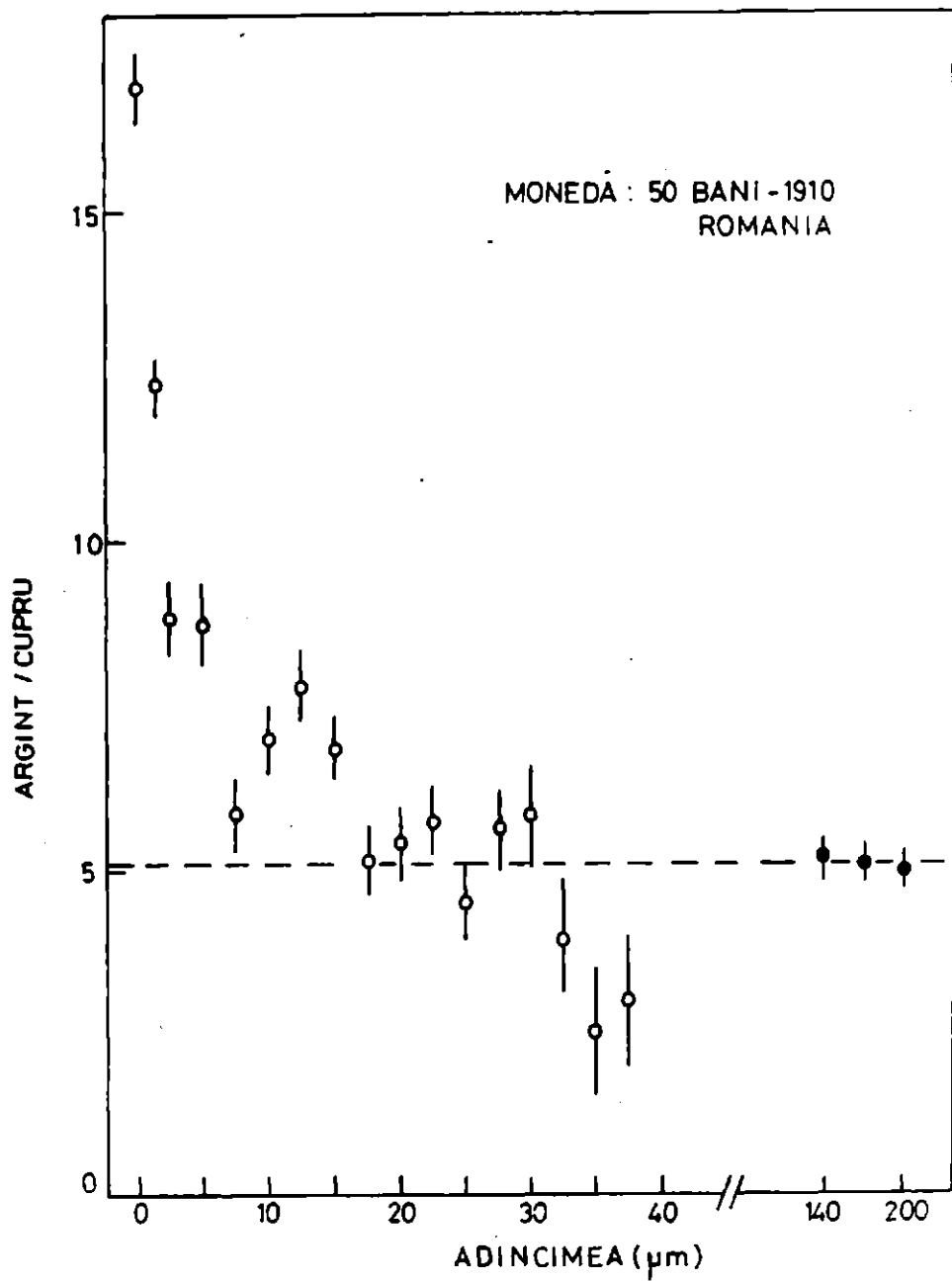


Fig. 4

- pentru o suprafață polisată de 140 μm adâncime $c_{\text{Ag}} = (83,50 \pm 0,28) \%$ și $c_{\text{Cu}} = (16,34 \pm 0,56) \%$.

Din aceste măsurători se desprind două concluzii foarte importante pentru practica analizei :

1. Titlul (dacă este vorba de argint) este practic nesăfătat de neomogenitatea suprafeței. În cazul nostru el variază doar cu $(1,0 \pm 0,41) \%$;

2. Bilanțul (suma concentrațiilor) este puternic afectat de neomogenitate.

Explicația constă în aceea că energia $K_{\alpha}(\text{Cu})$ este egală cu 8,03 keV, pe când energia emisă de atomii excitați de argint este $K_{\alpha}(\text{Ag}) = 22,16$ keV. Folosind coeficienții de absorbție masică $\mu_{\text{Ag}}(8,03) = 216,565 \text{ cm}^2/\text{g}$ și $\mu_{\text{Ag}}(22,16) = 13,67 \text{ cm}^2/\text{g}$ [5], rezultă că în timp ce radiația K emisă de argint are o grosime de înjumătățire prin argint de 48 μm , radiația K_{α} a cuprului are o grosime de înjumătățire prin argint doar de 3,0 μm . Deci, doar o pătură subțire de la suprafața obiectului (circa 5 μm) contribuie la linia cuprului în spectrul de fluorescență X, adică tocmai regiunea în care raportul Ag/Cu variază foarte abrupt. Totodată, grosimea relativ mare din piesă, care contribuie la raza K_{α} a argintului, face ca efectul neomogenității suprafeței să fie puțin important.

Acest efect s-a observat pregnant la studiul monedelor medievale românești (1365-1418). În primul rând monedele, chiar cele cu o stare înaintată de corodare, au o suprafață practic perfect argintată (în unele această suprafață acoperă un strat cafeniu închis de oxizi), ceea ce atestă puternicul efect de neomogenitate. În al doilea rând, bilanțul este departe de a se închide pentru monedele care au un înalt grad de corodare și concentrația de cupru peste 50 %, evident în dauna cuprului. Totuși titlul (c_{Ag}) determinat poate fi considerat corect.

Notăm un efect similar la o monedă din același aliaj (83,5 % Ag + 16,5 % Cu) emisă în 1941. Aici concentrațiile aparente de cupru pentru suprafața originală și o suprafață din interior stau în raportul 0,14/1,00, pe când pentru argint raportul este de 0,93/1,00 pentru linia K_{α} și de 0,95/1,00 pentru linia K_{β} ($E_{\beta} = 25,02$ keV). Acest raport foarte mic pentru concentrațiile cuprului poate indica fie o tehnologie de fabricare diferită a monedei din 1941 față de cea din 1910, fie un grad mult mai înaintat de așură a monedei din 1941, în ciuda faptului că este emisă mai recent.

Efectul la un obiect în care aurul este majoritar. Prin aceeași metodă (streak) s-a determinat raportul Ag/Au pentru o bară cu secțiune pătrată din tezaurul de la Hinova și care are o compoziție determinată de noi de 78 % Au + 21 % Ag + 1 % Cu. Rezultatele sînt prezentate în fig.5. Cu toate că abaterile standard sînt relativ mari, se vede în mod clar tendința de sărăcire a suprafeței în argint cu cît ne apropiem de suprafața originală. Din păcate, adâncimea pînă

la care s-a mers este insuficientă pentru a se observa cota de la care raportul rămâne constant.

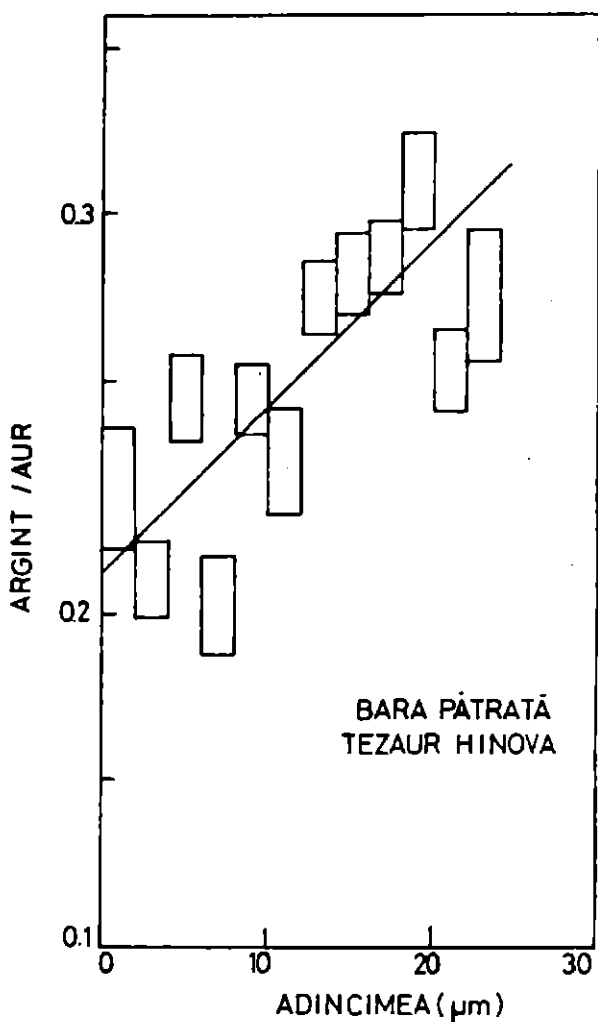


Fig. 5

În concluzie, se poate spune că metoda de analiză prin activare cu prelevare pe tub de cuarț este extrem de utilă pentru o mai bună înțelegere a fenomenelor de neomogenitate și ajută la interpretarea măsurătorilor efectuate cu ajutorul metodelor de suprafață.

1. P. Meyers, L. Van Zeltst, E. V. Sayre, Archaeological Chemistry, C.W. Beck (Ed.), Amer. Chem. Soc., 1974, p.22.
2. A.A. Gordus, "Royal Num. Soc.", Spec. Publ., 8 (1972), 127.
3. J. Condamin, M. Picon, Methods of Chemical and Metallurgical Investigation of Ancient Coinage, London, 1972.
4. L.H. Cope, *ibid.*, p.261.
5. I. V. Mitchell. J.F. Ziegler, in Ion Beam Handbook for Material Analysis, J.W. Mayer and Rimini (Eds.), Academic Press, Inc., New York, 1977.

DES NONHOMOGÉNÉITÉS À LA SURFACE DES OBJETS EN ALLIAGE Cu-Ag-Au

Résumé

L'exposé met en discussion le problème des variations de la teneur en éléments majeurs, dans des objets relativement neufs et l'effet de cette nonhomogénéité quand l'or est majoritaire, en indiquant les plus concluantes méthodes d'analyse.